

10000



PCT/AU00/01180

AU00/1180

REC'D 31 OCT 2000

WIPO

PCT

10/088737

Patent Office  
Canberra

4

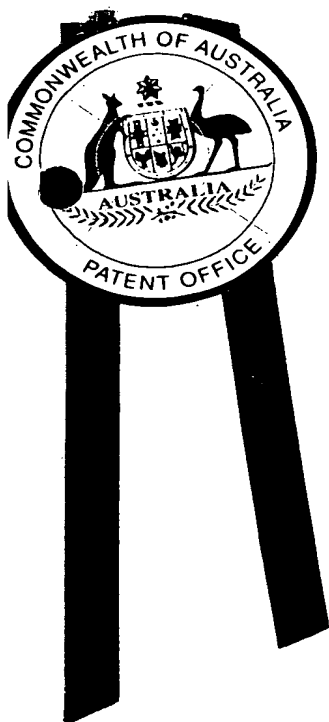
I, LISA TREVERROW, TEAM LEADER EXAMINATION SUPPORT AND SALES hereby certify that annexed is a true copy of the Provisional specification in connection with Application No. PQ 3041 for a patent by COMMONWEALTH SCIENTIFIC AND INDUSTRIAL RESEARCH ORGANISATION filed on 23 September 1999.

WITNESS my hand this  
Twenty-fifth day of October 2000

*Lisa Treverrow*

LISA TREVERROW  
TEAM LEADER EXAMINATION  
SUPPORT AND SALES

**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)





---

Commonwealth Scientific and Industrial Research Organisation

**A U S T R A L I A**

**Patents Act 1990**

**PROVISIONAL SPECIFICATION**

for the invention entitled:

**"Patterned Carbon Nanotubes"**

The invention is described in the following statement:

- 1A -

## PATTERNED CARBON NANOTUBES

This invention relates to carbon nanotube materials and processes for their preparation. In particular the invention relates to patterned aligned carbon nanotubes and to processes for

5 their preparation which involve the use of a soft-lithographic technique. The invention also relates to the construction of various electronic and photonic devices from such materials for practical applications in many area including as electron field emitters, artificial actuators, chemical sensors, gas storages, molecular filtration membranes, energy absorbing materials, molecular transistors and other opto electronic devices.

10

Soft-lithography has recently become a very promising technique for micro-/nano-structuring a wide range of materials (see, for example: Xia, Y.; Whitesides, G.M. *Annu. Rev. Mater. Sci.* 1988, 28, 153). Various strategies, including micro-contact printing ( $\mu$ CP), mechanical scraping, and micro-molding, have been developed for nanoscale patterning that otherwise  
15 is difficult by photolithographic techniques (see, for example: Dai, L. *J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys.* 1999, 39, 273, and references cited therein). In particular, micro-contact printing ( $\mu$ CP) has been demonstrated to be a very convenient patterning technique for generating self-assembled monolayer (SAM) patterns of certain molecular "inks" (e.g. alkanethiol, alkylsiloxane) on an appropriate substrate surface (e.g. gold, silver, copper,  
20 aluminium, and silicon dioxide surfaces) using an elastomeric stamp (typically, a polydimethylsiloxane (PDMS) stamp) for a region-specific transfer of the SAM material. On the other hand, the solvent-assisted micromolding (SAMIM) technique allows pattern formation through confined solvent evaporation from a thin layer of polymer solution sandwiched between a PDMS elastomer mold and substrate surface. However, it has been  
25 a major challenge for researchers to find ways to control the arrangement of carbon nanotubes.

Carbon nanotubes usually have a diameter in the order of tens of angstroms and the length of up to several micrometers. These elongated nanotubes consist of carbon hexagons arranged  
30 in a concentric manner with both ends of the tubes normally capped by pentagon-containing, fullerene-like structures. They can behave as a semiconductor or metal depending on their

diameter and helicity of the arrangement of graphitic rings in the walls, and dissimilar carbon nanotubes may be joined together allowing the formation of molecular wires with interesting electrical, magnetic, nonlinear optical, thermal and mechanical properties. These unusual properties have led to diverse potential applications for carbon nanotubes in material science

5 and nanotechnology. Indeed, carbon nanotubes have been proposed as new materials for electron field emitters in panel displays, single-molecular transistors, scanning probe microscope tips, gas and electrochemical energy storages, catalyst and proteins/DNA supports, molecular-filtration membranes, and energy-absorbing materials (see, for example: M. Dresselhaus, *et al.*, *Phys. World*, January, 33, 1998; P.M. Ajayan, and T.W. Ebbesen, 10 *Rep. Prog. Phys.*, 60, 1027, 1997; R. Dagani, *C&E News*, January 11, 31, 1999).

For most of the above applications, it is highly desirable to prepare aligned carbon nanotubes so that the properties of individual nanotubes can be easily assessed and they can be incorporated effectively into devices. Carbon nanotubes synthesised by most of the common 15 techniques, such as arc discharge, often exist in a randomly entangled state. However, aligned carbon nanotubes have recently been prepared either by post-synthesis manipulation or by synthesis-induced alignment (see, for example: S. Huang, L. Dai and A.W.H. Naym H, *J. Mater. Chem.* (1999), 9, 1221 and references cited therein).

20 The number of techniques which have been reported for the pattern formation of aligned carbon nanotubes is very limited (S. Fan, M.G. Chapline, N.R. Franklin, T.W. Tombler, A.M. Cassell, and H. Dai, *Science*, 283, 512, 1999; S. Huang, L. Dai, and A.W.H. Mau, *J. Phys. Chem.*, 103 issue 21, 4223-4227), and the achievable resolutions of the nanotube patterns was, at the best, at several micrometer scale in these cases.

25

It has now been found that pattern formation of perpendicularly aligned carbon nanotubes with resolutions up to a sub-micrometer scale can be achieved using a novel soft-lithographic technique.

30 According to a first aspect, the present invention provides a process for preparing a patterned layout of aligned carbon nanotubes on a substrate including:

- 3 -

applying a pattern of polymeric material to the surface of a substrate capable of supporting nanotube growth using a soft-lithographic technique,

subjecting said polymeric material to carbonisation to form a patterned layer of carbonized polymer on the surface of the substrate.

synthesising a layer of aligned carbon nanotubes on regions of said substrate to which carbonised polymer is not attached to provide a patterned layer of aligned carbon nanotubes on said substrate.

10

The polymeric material may be any polymer capable of being applied to the substrate surface in the form of a pattern using a soft-lithographic technique, and which is capable of undergoing carbonisation. The pattern of combined polymer so formed should correspond to the pattern of polymer applied to the substrate using the soft-lithographic technique.

15 Examples of suitable polymers include, but are not limited to, photoresist or photoresponsive materials, such as cresol novolak resin (from Shipley), Ozatec PK 14 (from Hoechst), as well as other possible polymers including, *inter alia*, epoxy resins, PEO, polyanilines, polymethyl methacrylate, polystyrenes, polydienes and plasma polymers derived from saturated or unsaturated alcohols, ketones, aldehydes, amines or amides. Preferably the polymer is a  
20 diazonaphthaquinone (DNQ)- modified cresol novolak photoresist.

The substrate to which the polymer patterned layer is applied can be any substrate which is capable of withstanding the pyrolysis conditions employed, and capable of supporting aligned carbon nanotube growth. Examples of suitable substrates include quartz glass, mesoporous

25 silica, nanoporous alumina, ceramic plates, glass, graphite and mica. Preferably the substrate is quartz glass. The substrate may also include a coating of a material which is capable of supporting carbon nanotube growth under the conditions employed. The coating may be of a metal, metal oxide, ceramic materials or semiconductor. Examples of suitable metals include Au, Pt, Cu, Cr, Ni, Fe, Co and Pd. Examples of suitable metal oxides include  
30 indium tin oxide (ITO),  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  and  $\text{MgO}$ . Examples of semiconductor materials include gallium arsenide, aluminium arsenide, aluminium sulphide and gallium sulphide.

The patterning of the aligned carbon nanotubes is achieved by creating a region on the substrate which is incapable of supporting nanotube growth. The pattern is created on the substrate using an appropriate soft-lithographic technique. Examples of suitable soft-lithographic techniques include micro-contact printing ( $\mu$ CP) and micro-molding.

5

In one embodiment the micro-contact printing process involves the region-specific transfer of self-assembling monolayers (SAMs) of a molecular "ink", such as alkylsiloxane, onto a suitable substrate, followed by subsequent adsorption of the polymer in the SAM-free regions. The transfer of the self-assembling monolayer may be achieved using an appropriate stamp, 10 such as a polydimethylsiloxane (PDMS) stamp. Other processes which involve region-specific transfer of a material which alters the hydrophobicity or hydrophilicity of the substrate surface may also be used, provided the transfer allows subsequent adsorption of the polymer in the more hydrophobic regions of the substrate surface. Using pre-patterned substrates the polymer patterns may also be prepared by a layer by layer adsorption process 15 through, for example, electrostatic attraction or hydrogen bonding interactions. Furthermore, plasma patterning can be used for the same purpose.

Examples of suitable molecular "inks" include alkanethiols, organosilanes, and their derivatives, polyelectrolytes, H-bonding molecules, etc.

20

In another embodiment of the invention the pattern is applied to the substrate using a micro-molding technique. This allows the formation of a pattern polymer coating on the substrate through confined solvent evaporation from a thin layer of polymer solution sandwiched between a mold, such as an elastomeric mold, and the substrate surface. The elastomeric 25 mold may be made of any suitable material, such as PDMS, fluorocarbon or other solvent resistant elastomers. The mould surface has incised areas corresponding to the pattern desired which provide channels for the "ink".

Once the polymer pattern is applied to the substrate, the patterned substrate is heated to a 30 temperature at which the polymer decomposes thereby forming a carbonised pattern on the substrate.

The next step in the process involves the synthesis of a layer of aligned carbon nanotubes on the region of the substrate to which the carbonised polymer is not attached. This may be achieved using a suitable technique for the synthesis of perpendicularly aligned carbon nanotubes. Preferably the aligned carbon nanotubes are prepared by pyrolysis of a carbon-  
5 containing material in the presence of a suitable catalyst for nanotube formation.

---

The carbon-containing material may be any compound or substance which includes carbon and which is capable for forming carbon nanotubes when subjected to pyrolysis in the presence of a suitable catalyst. Examples of suitable carbon-containing materials include  
10 alkanes, alkenes, alkynes or aromatic hydrocarbons and their derivatives, for example methane, acetylene, benzene, transition metal phthalocyanines, such as Fe(II) phthalocyanine, and other organometallic compounds such as ferrocene and nickel dicyclopentadiene.

The catalyst may be any compound, element or substance suitable for catalysing the  
15 conversion of a carbon-containing material to aligned carbon nanotubes under pyrolytic conditions. The catalyst may be a transition metal, such as Fe, Co, Al, Ni, Mn, Pd, Cr or alloys thereof in any suitable oxidation state.

The catalyst may be incorporated into the substrate or may be included in the carbon-  
20 containing material. Examples of carbon-containing materials which include a transition metal catalyst are Fe(II) phthalocyanine, Ni(II) phthalocyanine and ferrocene. When the catalyst and carbon-containing material are included in the same material it may be necessary to provide sources of additional catalyst or additional carbon-containing material. For example, when ferrocene is used as the catalyst and a source of carbon, it is necessary to  
25 provide an additional carbon source, such as ethylene, to obtain the required nanotube growth.

The pyrolysis condition employed will depend on the type of carbon-containing material employed and the type of catalyst, as well as the length and density of the nanotubes required. In this regard it is possible to vary the pyrolysis conditions, such as the temperature, time,  
30 pressure or flow rate through the pyrolysis reactor, to obtain nanotubes having different characteristics.



Figure 1.b, le barillet de poignée se trouve en position frontale.

[0023] La Figure 2 représente une vue du haut de la poignée de sèche-cheveux, selon l'invention, où figure un interrupteur, disposé selon trois positions du barillet: frontale (Figure 2.a), latérale droite à 45° (Figure 2.b) et latérale droite à 90° (Figure 2.c).

#### Éléments caractéristiques de l'invention

10 [0024] L'invention concerne un appareil électrique à main du type sèche-cheveux ou similaire comportant un corps incluant une série d'éléments fonctionnels, en l'occurrence pour un sèche-cheveux, une ou des résistances destinée(s) à chauffer électriquement de l'air et un ventilateur actionné  
15 par un moteur servant à créer un flux d'air chaud expulsé à une extrémité dudit corps et par une poignée présentant des organes de commande tels que des interrupteurs permettant à l'utilisateur d'actionner et de régler ledit appareil, caractérisé en ce que ladite poignée comporte au moins un  
20 barillet, mobile autour de son axe, et en ce que les organes de commande sont solidaires du mouvement du barillet.

[0025] Avantageusement, le barillet est muni d'au moins deux organes de commande destinés à assumer les  
25 fonctions essentielles du dispositif, à savoir agir sur la vitesse du ventilateur et sur la puissance de chauffe.

[0026] De préférence, l'ensemble des différents interrupteurs est monté sur un barillet commun, mais l'invention n'exclut pas d'autres formes d'exécution, par  
30 exemple un positionnement d'un interrupteur général complémentaire (On/Off) sur le corps même de la poignée, en position fixe.

[0027] De même, un barillet segmenté peut être prévu, chaque segment pouvant être pourvu d'un ou plusieurs

interrupteurs et pouvant effectuer un mouvement de rotation indépendamment du segment adjacent.

[0028] Le terme "interrupteur" doit s'entendre au sens large et inclut tout régulateur, pas à pas ou en  
5 continu, des fonctions de chauffe et de vitesse du ventilateur.

---

[0029] Les interrupteurs peuvent être du type à glissière, à poussoir, à bascule.

[0030] De manière particulièrement avantageuse, un  
10 dispositif est prévu pour que le mouvement de rotation du barillet soit indexé par tout moyen approprié pour assumer des positions stables.

[0031] Lesdites positions stables comportent au moins une position latérale gauche, à 90° par rapport à la  
15 normale à la face antérieure de la poignée (dans le sens contraire des aiguilles d'une montre, vu du dessus), et une position latérale droite (idem, mais dans le sens des aiguilles d'une montre), en passant par la disposition antérieure, ou frontale, et le cas échéant avec des  
20 dispositions intermédiaires (par exemple à 45 degrés) entre d'une part la position latérale gauche et la position antérieure et d'autre part ladite position antérieure et la position latérale droite.

[0032] Il est également possible de concevoir le  
25 barillet pour qu'il puisse également affecter des positions dépassant (vers l'arrière) la position latérale gauche et la position latérale droite, par exemple à 135°.

[0033] Si on le souhaite, chacune des positions indexées peut être verrouillée par des moyens de  
30 verrouillage adéquat.

[0034] S'agissant d'un dispositif électrique à main, celui-ci comporte un cordon d'alimentation électrique qui est raccordable à une prise de courant à une extrémité et qui pénètre dans le manche pour alimenter l'appareil en

passant par les interrupteurs. Le câblage et/ou les contacts électriques à l'intérieur du manche au niveaux des interrupteurs sont conçus de manière à ne pas constituer d'entrave au mouvement du barillet pour passer d'une position à l'autre et partant à respecter les normes de sécurité.

---

Description d'une forme d'exécution préférée de l'invention

[0035] Le dispositif représenté sur la Figure 1 est une vue schématique d'une forme d'exécution illustrative de l'invention constituée par un sèche-cheveux. Celui-ci comporte un corps 1, un manche ou une poignée 11, un barillet d'organes de commande 12, un interrupteur général 3 et le raccordement 4 pour le cordon d'alimentation (non représenté). On a représenté une batterie d'organes de commande 2 constituée de trois interrupteurs 5, 6, 7. En général, un premier interrupteur 5 permet de régler la vitesse du flux d'air sortant du ventilateur, en l'occurrence en faisant varier la vitesse de rotation de celui-ci. Un deuxième interrupteur 6 permet de régler le chauffage de l'air. Un troisième interrupteur 7 peut servir par exemple d'interrupteur général ou peut remplir une autre fonction additionnelle.

[0036] Le mouvement de rotation du barillet peut être indexé par tout moyen approprié pour assumer des positions stables, au moins depuis une position latérale gauche vers une position latérale droite, en passant par une disposition antérieure et le cas échéant avec des dispositions intermédiaires (par exemple à 45 degrés) entre d'une part la position latérale gauche et la position antérieure et d'autre part ladite position antérieure et la position latérale droite.

[0037] Il est également possible de concevoir le barillet pour qu'il puisse également affecter des positions

dépassant (vers l'arrière) la position latérale gauche et la position latérale droite. La Figure 2 montre, à titre d'exemple, trois positions d'interrupteur possibles: frontale (Fig. 2.a), à 45° par rapport à la normale à la face frontale (Fig. 2.b) et à 90° par rapport à la normale à la face frontale (Fig. 2.c).

---

REVENDEICATIONS

1. Appareil électrique à main du type sèche-  
cheveux ou similaire, comportant un corps (1) équipé d'une  
série d'éléments fonctionnels et une poignée (11)  
5 présentant une batterie d'organes de commande (2)  
~~permettant à l'utilisateur d'actionner et de régler ledit~~  
appareil, caractérisé en ce que ladite poignée comporte au  
moins un barillet (12), mobile autour de son axe, et en ce  
que ladite batterie d'interrupteurs est solidaire du  
10 mouvement du barillet.

2. Dispositif selon la revendication 1,  
caractérisé en ce que ledit barillet (12) est muni d'au  
moins deux interrupteurs (5, 6), l'un destiné au réglage de  
la vitesse du ventilateur et l'autre destiné au réglage de  
15 la puissance de chauffe.

3. Dispositif selon la revendication 1 ou 2,  
caractérisé en ce que ledit barillet (12) est segmenté,  
chaque segment étant pourvu d'au moins un interrupteur (5)  
et pouvant effectuer un mouvement de rotation de façon  
20 indépendante du segment adjacent.

4. Dispositif selon l'une quelconque des  
revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il  
comporte des moyens pour indexer le mouvement de rotation  
du barillet (12) en une série de positions stables.

25 5. Dispositif selon la revendication 4,  
caractérisé en ce que ladite série de positions stables  
comprend au moins la position frontale, correspondant à la  
face avant de la poignée (11); la position latérale droite  
et la position latérale gauche.

30 6. Dispositif selon la revendication 5,  
caractérisé en ce que la position latérale droite ou gauche  
correspond à plusieurs positions angulaires indexables par  
rapport à la normale à la face avant de la poignée (11).

7. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 4 à 6, caractérisé en ce qu'il comporte des moyens permettant de verrouiller lesdites positions stables.

5 8. Dispositif selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'un interrupteur général (3) se trouve sur le corps même de la poignée (11), en position fixe.

---

10 9. Dispositif selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que les interrupteurs (5, 6, 7) sont du type à glissière, à poussoir ou à bascule.

15 10. Dispositif selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'alimentation électrique des interrupteurs (5, 6, 7) est assurée par un cordon raccordé à l'extrémité inférieure de la poignée (11), opposée au corps (1), et par des moyens permettant le mouvement du barillet (12) sans entrave autour de son axe.

11

ABREGEDISPOSITIF DU TYPE SECHE-CHEVEUX A COMMANDE MODIFIABLE

- 5                   Appareil électrique à main du type sèche-  
cheveux ou similaire, comportant un corps (1) équipé d'une  
série d'éléments fonctionnels et une poignée (11)  
présentant une batterie d'organes de commande (2)  
permettant à l'utilisateur d'actionner et de régler ledit  
10 appareil, caractérisé en ce que ladite poignée comporte au  
moins un barillet (12), mobile autour de son axe, et en ce  
que ladite batterie d'interrupteurs est solidaire du  
mouvement du barillet.

15

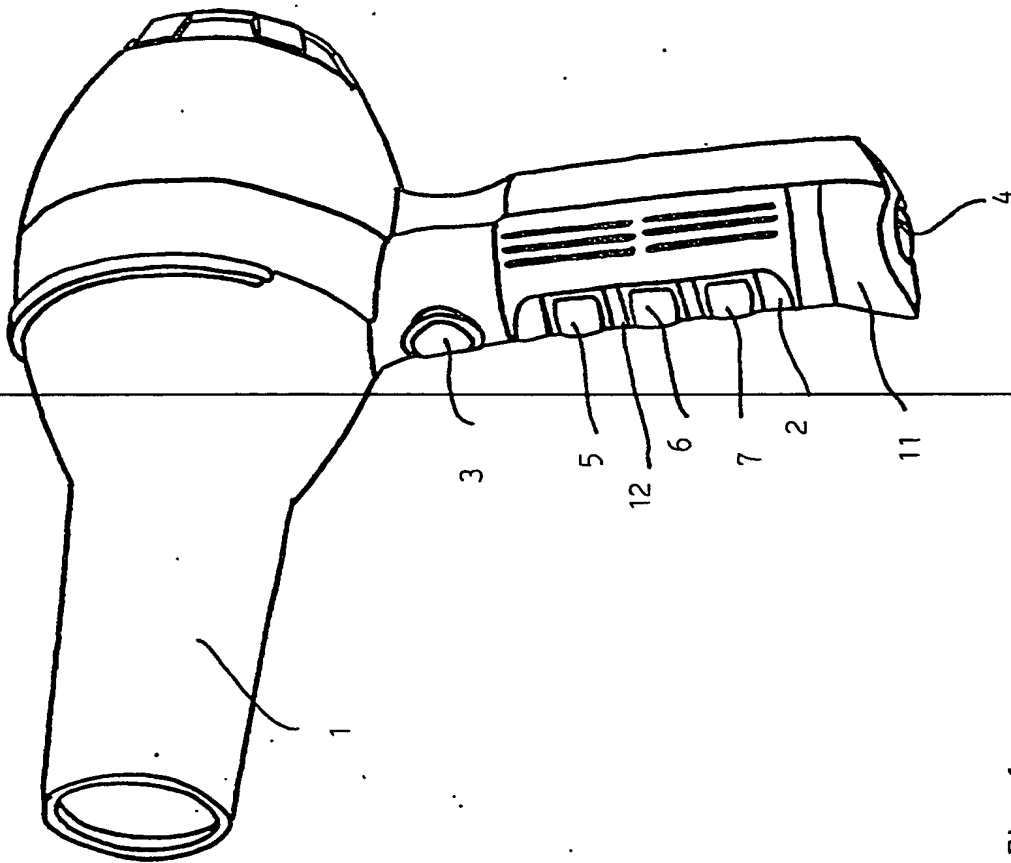
(Figure 1)



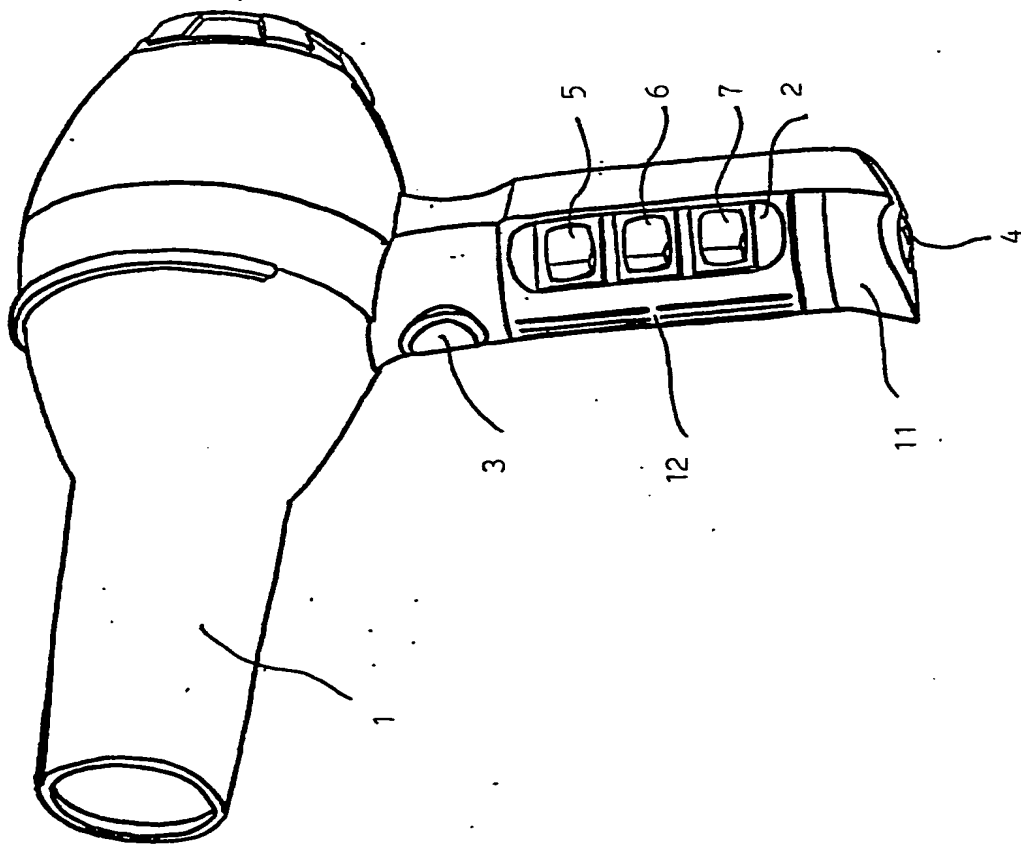


1/2

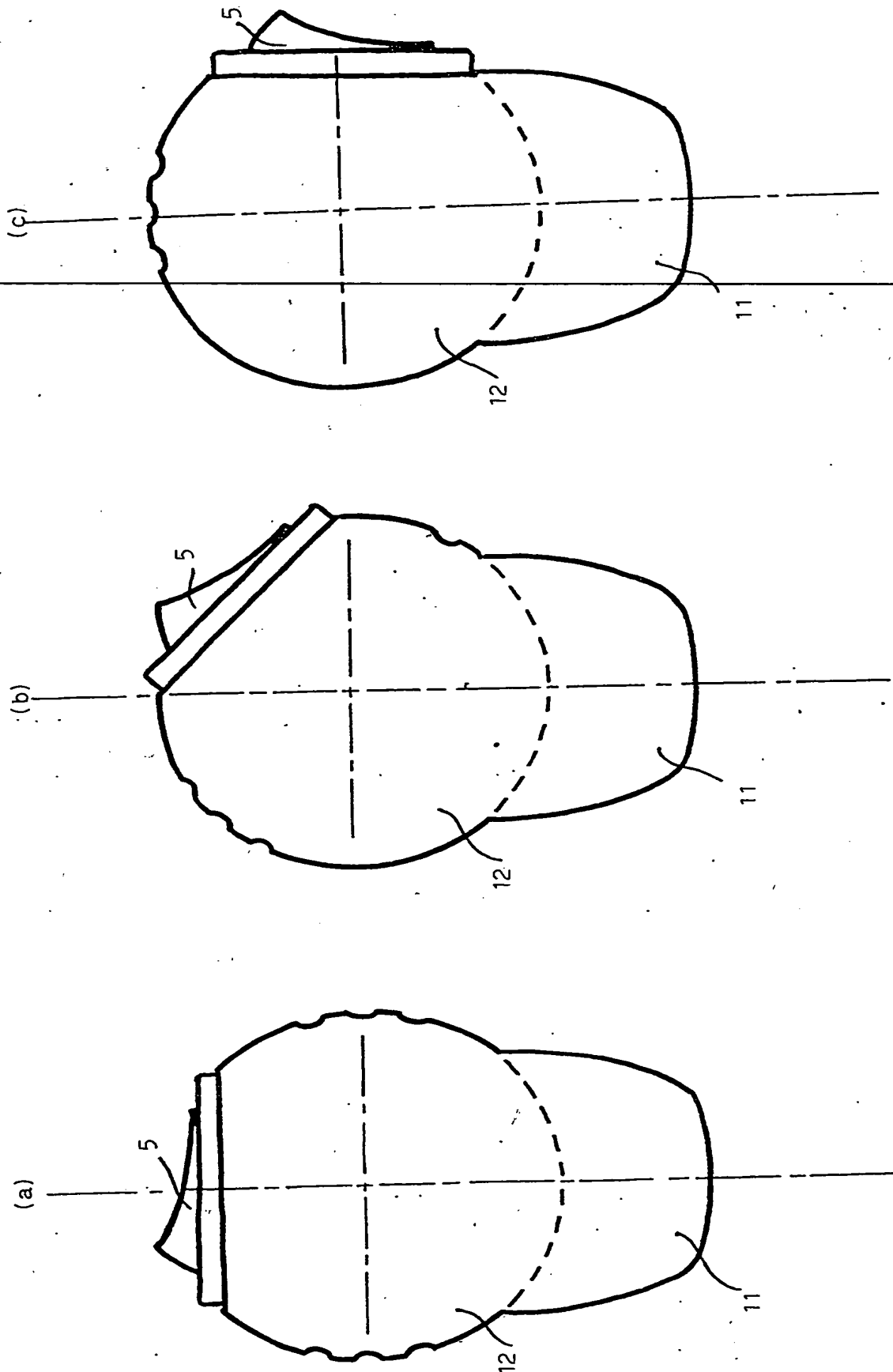
(b)



(a)



- Fig. 1-



- Fig. 2 -